

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-262387
(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl. C25B 9/00
C25B 1/34
C25B 9/02
C25B 11/03

(21)Application number : 2000-080117 (71)Applicant : TOKUYAMA CORP
(22)Date of filing : 22.03.2000 (72)Inventor : AOKI KENJI

(54) ALKALI METALLIC SALT ELECTROLYTIC BATH**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably perform electrolysis over a long period in a zero gap electrolytic cell used for the alkali metallic salt electrolysis.

SOLUTION: A metallic mat having a heliborne pattern formed by crimp work is used as an elastic mat for holding a cation exchange membrane between an anode-cathode both electrodes and the heliborne pattern has 2-9 inflection points and the inflection angle is controlled to 120-160° .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-262387

(P2001-262387A)

(43)公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) | | |
|--------------------------|-------|---------|-------------|-----------|-----------|
| C 2 5 B | 9/00 | C 2 5 B | 1/34 | 4 K 0 1 1 | |
| | 1/34 | | 9/02 | 3 0 2 | 4 K 0 2 1 |
| | 9/02 | | 11/03 | | |
| | 11/03 | | 9/00 | E | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-80117(P2000-80117)

(22)出願日 平成12年3月22日 (2000.3.22)

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 青木 健二

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内

Fターム(参考) 4K011 AA11 CA13 DA02

4K021 AA01 AB01 BA03 CA02 CA03

CA05 DB12 DB31 DB46 DB53

(54)【発明の名称】 アルカリ金属塩電解槽

(57)【要約】

【課題】アルカリ金属塩電解に用いるゼロギャップ電解槽において長期間に亘って安定した電解を行うことを可能とする。

【解決手段】陽イオン交換膜を陽・陰両電極間に挟持するための弾性マットとして、クリンプ加工によりヘリボーン模様を賦形した金属性マットとし、該ヘリボーン模様は2～9個の変曲点を有し、その変曲角度は120～160°とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極室枠と背面板とで構成された陽極室と陰極室枠と背面板とで構成された陰極室とを有し、これらの両電極室は陽イオン交換膜で区画され、陽極室には陽極が、陰極室には陰極がそれぞれ存在し且つ陽・陰両電極のうち、一方の電極は電導リブを介して背面板に固定された剛体多孔板であり、他方の電極は電極室内に装着された弾性マットの伸縮により変動可能に設置された可撓性を有する多孔板よりなり、該陽イオン交換膜は電解槽組み立て時に圧縮される弾性マットの反発弾性によって両電極間に挟持される構造の電解槽において、該弾性マットは線径0.02～0.15mmの金属線を用いた織物よりなり、該織物はクリンプ加工され更に山形のヘリボーン模様が賦形されており、各ヘリボーン模様は一枚の織物につき2～9回、120～160°の角度で変曲していることを特徴とするアルカリ金属塩電解槽。

【請求項2】可撓性電極は一つの孔の面積が0.05～1mm²の多数の孔よりなる開孔率が20%以上の厚さ0.15～1.0mmの多孔板であり、該多孔板が存在する電極室は、背面板からリブによって支えられ間隙をもって該背面板に平行に設けられた剛体多孔板よりなる集電板と前記可撓性電極との間に弾性マットが存在する構造よりなることを特徴とする請求項1記載のアルカリ金属塩電解槽。

【請求項3】弾性マットのヘリボーン模様の変曲点間の長さが50～200mmである請求項1記載のアルカリ金属塩電解槽。

【請求項4】弾性マットがメリヤス織りの織物を2～6枚重ねてなることを特徴とする請求項1記載のアルカリ金属塩電解槽。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽イオン交換膜を隔膜として用いるアルカリ金属塩、特に塩化ナトリウム等の電解に用いられるイオン交換膜電解槽に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アルカリ金属塩水溶液の電解による水酸化アルカリ金属の製造、特に塩化ナトリウム水溶液の電解により、水酸化ナトリウム及び塩素を製造する方法として、陽イオン交換膜を挟んで、陽極室と陰極室とで構成され、陽極室には陽極を、陰極室には陰極をそれぞれ存在させ、陽極室にアルカリ金属塩水溶液を、また陰極室にアルカリ金属水酸化物水溶液を満たして、両電極間に直流電流を通し、電解を行う方法及びそれに用いられるイオン交換膜電解槽は、周知である。

【0003】アルカリ金属塩（以下塩化ナトリウムを代表として説明するが、その他のアルカリ金属塩に対しても、当業者は、容易に適用し得るものである）の電解にあつては、理論上、理論分解電圧をかけることにより、所謂ファラデーの法則に従って、消費した電力に相当す

る水酸化ナトリウム、塩素及び水素が得られる。しかしながら、一般に電極の過電圧、イオン交換膜の電気抵抗、電極間に存在する塩化ナトリウム水溶液や水酸化ナトリウム水溶液の電気抵抗等により、電極間電圧の上昇を来し、電力の損失を生じる。

【0004】そこで、電極やイオン交換膜の改良が種々行われているが、併せて電極間距離を小さくする試みも種々なされており、陽・陰両電極で薄い固体電解質膜を実質的に挟持させた形の電解槽、所謂ゼロギャップ電解槽も提案されている。本発明も、ゼロギャップ電解槽の改良に係る発明である。

【0005】ゼロギャップ電解槽にあつては、陽イオン交換膜を挟持する少なくとも一方の部材に弾力を持たせ、陽イオン交換膜の破損につながる応力を吸収しようとする試みがなされ、特公昭63-53272号、特公平5-34434号、特開昭57-85981号等が提案されている。

【0006】これらの提案のうち、例えば特公昭63-53272号による発明にあつては、イオン交換膜を挟んで存在する電極のうち、一方は、比較的剛性の大きい粗目スクリーン電極とし、他方の電極は可撓性或いは柔軟性を有する薄い多孔板電極とすること及び該薄い多孔板電極の裏側に、圧縮時の1.5倍以上の体積を有する弾力的圧縮性マット（以下弾性マットともいう）を給電体として設け、該マットの弾性によりスクリーン電極を陽イオン交換膜側に押し付ける構造が示され、該マットは金属ワイヤーからなる一連の螺旋状コイルの織物を用いることが提案されている。

【0007】同様に、特公平5-34434号に記載の発明は、陽・陰両電極のうち、一方の電極として、一ヶ所の孔の面積が0.05～1.0mm²の多数の孔を有し、且つ開孔率が20%以上の多孔体電極面が、直径0.1～1mmのワイヤーの集合体よりなる空隙率30%以上の集電体によって裏打ちされたイオン交換膜法アルカリ金属塩電解の電解槽を提案している。

【0008】又、特開昭57-85981号公報には、陽イオン交換膜の少なくとも一方の表面に電極活性を持たない多孔質層を設け、この多孔質層付着陽イオン交換膜を少なくとも一方は可撓性電極である両電極間に挟み、該可撓性電極はクッション性を有する導電性支持体で支持する構造の電解槽が開示されている。

【0009】これらの構造のゼロギャップ電解槽は比較的構造上の電力損失はなく、有効であるが、アルカリ金属塩の電解にあつては、電解時に多くの気泡を生じるため、柔軟な可撓性多孔板電極及び陽イオン交換膜を振動させるため、剛性の大きいスクリーン電極と可撓性多孔板電極との間に挟持されている陽イオン交換膜表面は電極との間の摩擦により削られ劣化するという問題があった。

【0010】このため、ゼロギャップ電解槽における残

された課題の一つは、長期間の運転においてイオン交換膜の劣化を回避し、電流効率を低下させないという技術を開発することである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、ゼロギャップ電解槽におけるイオン交換膜の耐久性について種々検討を行ない、イオン交換膜を挟持する圧力の影響が大きいことを確認し、弾性マットに使用するワイヤーの線径を小さくすることでイオン交換膜の挟持圧力を低下させ、膜の劣化が防止できることを確認した。

【0012】すなわち、弾性マットを構成するワイヤーの線径を0.02~0.15mm軟鉄線とし、これらを複数本まとめてメリヤス織りとして、クリンプ加工し、更にヘリボーン模様を施すなどによって、50%圧縮変形時の反発力が30~50g/cm²で、且つ20%圧縮変形時の反発力が10~30g/cm²の弾性マットとすることにより、陽イオン交換膜の劣化が少なく、長期間の運転に適する電解槽を開発し、提案した(特願平10-350956号)。

【0013】しかしながら、一般に、上記弾性マットはメッシュデミスターとして、製造されるものに類似しており、その製造方法は、線径の細い金属細線を数本束ねて筒状にメリヤス織りしたものを、表面が波型成形面に形成されている上下一対の成形ロールで挟み凹凸状のクリンプ並びにヘリボーン模様を賦形するものである。ここで使用する金属細線については、イオン交換膜の挟持圧力を30~50g/cm²に保つため、線径0.02~0.15mmを2~8本線束したものが用いられることが好ましい。

【0014】しかしながら、工業的に用いられる電解槽の通電部面積は一般に1m×2m以上にも及ぶ大面積であるため、弾性マットの均質な反発弾性を得ることが困難であり、かかる弾性マットを組込んだ電解槽は隔々にして、陽イオン交換膜の挟持圧力に斑を生じ、部分的に陽イオン交換膜の劣化を生じたり、または挟持圧力不足により部分的にゼロギャップが達成されず、電流効率の損失を招くことがあった。

【0015】すなわち、弾性マットは、その端部において一般に反発弾性が小さくなり、場合によっては、圧縮力が除かれても、形状を回復しないことさえあるのである。

【0016】このため、大型電解槽にあつては、通電面全体に弾性マットを装着するのに複数枚を用いる場合には、電解槽通電部の周辺のみならず、各弾性マットの端部で弾性の低下を生じることもあった。例えば、後述する図3に示すように電解槽通電面を2枚の弾性マットでカバーしている場合は、図3中、イで示す通電面の中央に横方向に横断して、弾性マットの端部が存在するため、弾性の劣る部分が生じることになる。

【0017】そこで、本発明者らは、更に検討を重ね、

弾性マットにおけるヘリボーン模様の形状によって、上記の如き反発弾性斑を克服し得るという知見を得た。

【0018】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は陽極室枠と背面板とで構成された陽極室と陰極室枠と背面板とで構成された陰極室とを有し、これらの両電極室は陽イオン交換膜で区画され、陽極室には陽極が、陰極室には陰極がそれぞれ存在し且つ陽・陰両電極のうち、一方の電極は電導リブを介して背面板に固定された剛体多孔板であり、他方の電極は電極室内に装着された弾性マットの伸縮により変動可能に設置された可撓性を有する多孔板よりなり、該陽イオン交換膜は電解槽組み立て時に圧縮される弾性マットの反発弾性によって両電極間に挟持される構造の電解槽において、該弾性マットは線径0.02~0.15mmの金属線を用いた織物よりなり、該織物はクリンプ加工され更に山形のヘリボーン模様が賦形されており、各ヘリボーン模様は一枚の織物につき2~9回、120~160°の角度で変曲していることを特徴とするアルカリ金属塩電解槽である。

【0019】また、本発明の特徴の一つは、上記の可撓性電極として一つの孔の面積が0.05~1mm²の多数の孔よりなる開孔率が20%以上の厚さ0.15~1mmの多孔板であり、該多孔板が存在する電極室は、背面板からリブによって支えられ間隙をもって該背面板に平行に設けられた剛体多孔板よりなる集電板と前記可撓性電極との間に弾性マットが存在する構造よりなることにある。

【0020】しかしながら、本発明の最大の特徴は、弾性マットのヘリボーン模様の形状にある。すなわち、1枚の弾性マットに賦形される山形のヘリボーン模様は、少なくとも1.5個(ヘリボーン模様の変曲点の数として、少なくとも2個)存在すること及びその変曲の角度は、120~160°とすることにある。

【0021】更に好ましくは、ヘリボーン模様の変曲点間の長さは、50~500mm、特に好ましくは100~200mmとすることである。かかる弾性マットは、一般にメリヤス織りの織物よりなり、好ましくは、該織物を2~6枚重ねて構成することである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、ゼロギャップ電解槽であつて、特に陽極又は陰極のうち、一方の電極は、電解槽の運転条件下で実質的に変形しない剛性を有するメッシュ板(剛体多孔板)である。これは、一般に、チタン製などのエキスパンドメタルや、それをロール掛けして、平坦化したもの或いはパンチドメタルなどが用いられる。多くの場合、白金族金属やその酸化物又はそれらとチタニウム、ジルコニウムなどの酸化物との混合物などの活性物質をコートして、陽極として用いる。

【0023】また他方の電極は、電解条件下で可撓性を有する柔軟な0.15~1mmの薄い多孔板であり、一

般に軟鉄やニッケル或いはそれらの表面に公知の陰極活性物質をコートした金網やパンチドメタルなどよりなり、陰極として用いる。更に本発明の対象となる電解槽は、該可撓性多孔板電極を背後から軟鉄線やニッケル線で構成される弾性マットの弾力により前方（陽イオン交換膜側）へ押し出す構造である。電解槽が組み立てられた状態では、該弾性マットは圧縮され、その反発力で陽イオン交換膜は、陽極と陰極との間で挟持された形態となる。

【0024】次に、弾性マットは背面隔壁に至るまで充填された状態とすることもできるが、一般には背面板との間に空間を形成するように陰極集電板を設ける。好ましくは、電極室を構成する背面板との間に間隙を持たせて、該背面板に実質的に平行に設置された剛体多孔板などで構成される集電板によって、背後から支えられている。本発明の上記構造は、すでに示した特公昭63-53272号、特公平5-34434号、特開昭57-53272号各公報などにも示されている公知の構造が何ら制限なく採用することができる。

【0025】図1に本発明の電解槽における電解槽ユニットの一例の断面図を示す。1は電極室枠（陽極室枠とし、以下この例による）、2は電極室枠（陰極室枠とし、以下この例による）、3は背面板、4は陽極室リブ、5は陽極、6は陽極室側のパッキン、7は陽イオン交換膜である。かくして、単位陽極室Aが構成されている。また8は背面板であり、剛体多孔板の集電板9がリブ10により背面板8から間隙を持って平行に設けられている。弾性マット11は、可撓性多孔板陰極12との間に装着されており、その弾力により陰極12を前方に押し出す力をあたえる。

【0026】該押し出しの力は、弾性マットを一般に複数枚、例えば2～6枚重ね合わせることによって形成され、電解槽を組み立てた状態で該マットは30～60%、好ましくは40～50%圧縮され陽イオン交換膜に与える力は20～60g/cm²、好ましくは30～40g/cm²程度とする。かくして、陽イオン交換膜7と共に陰極室Bが構成される。

【0027】なお、13は陰極室側パッキンであり、14は陽極室枠1と一体となる隣の単位電解槽の陰極室枠であり、15は陰極室枠2と一体となる隣の単位電解槽の陽極室枠である。上記構造は、所謂バイポーラ電解槽として説明されているが、勿論モノポーラ電解槽であっても、単位電解槽の基本的構造は、ほぼ同じであり、本発明がバイポーラ電解槽に限られるものではない。

【0028】本発明の最大の特徴は、弾性マットの形状にある。弾性マットの材質としては、当然電気的に良導体であることも重要である。更に用いられる環境下に耐え得る材質でなければならない。

【0029】即ち、弾性マットを構成する材質は、韌性が大きく電気良導体で且つ強アルカリ性環境に耐え得る

ものが好ましい。金属は一般に電気良導体で且つ韌性も比較的大きい。そこで、軟鋼やニッケル或いはニッケル合金が一応好適な材質といえることができる。該弾性マットは、好ましくは線径が0.02～0.15mmの前記の金属線、好ましくは、0.05～0.09mmの金属線2～8本からなる線束を用いて、織成する。

【0030】好ましい織方はメリヤス織りであり、その場合の目開きは3～7mmである。すなわち、メリヤス織りの場合、2mm以下では弾性マットとして、電極室に装着した場合、電解時に発生する気体の抜けが悪くなり、7mm以上になると弾力性が低下する傾向となる。

【0031】また、上記織物は、次いで、クリンプ加工を施されるが、クリンプの山-谷の高さは5～20mm程度がよく、ピッチは10～30mm程度でよい。該織物のクリンプは、山形のヘリボーン模様の列として賦形される。その山形は、一枚の織物につき1.5個以上形成することが必要である。従って、ヘリボーン模様における変曲点は、少なくとも2個存在することになる。また、変曲点の数があまり多いと、弾性マットとして、電極室内に装着すると、気体の抜けが悪くなるため、一般に2～9個程度が好ましい。

【0032】更に変曲の角度も重要であり、120～160°の範囲とする必要がある。更に好ましくは、変曲点間の長さは50～500mm特に好ましくは100～200mmとすべきであり、前記角度と該変曲点間の長さとの関係は、変曲角度が大きい程、変曲点間長さは短くするのが、得られる弾性マットの形状を保つ上で、また弾性を保つ上で好ましい。一般的には変曲角度160°であれば、変曲間の長さは100mm以下、120°であれば500mm以下が目安となる。

【0033】以上の説明は図2を参考にすれば容易に理解される。図2は、太い線で示されるように弾性マット1枚に2個の山形ヘリボーン模様を賦形した例である。

【0034】図3は、本発明の特徴を更に説明するために、弾性マットが装着された電極室、例えば陰極室を陽イオン交換膜を除いて示した図である（但し、陰極は一部のみ示す）。2は陰極室枠、12は陰極、11及び11'は弾性マットを、それぞれ示す。図3に示すとおり、弾性マット11及び11'は単位電解槽の通電面のほぼ全面をカバーするように装着されている。

【0035】一般に工業的電解槽の通電面は広く、高さが1メートル以上もあるため、弾性マットは、その製作上複数枚用いる。本例では、1枚に変曲点が3個ある弾性マットを11、11'の如く2枚用いた例であるが、一般に該弾性マットの幅は30～100cm程度であるから、その幅に応じた枚数を用いることになる。また織物の長さは、一般に自由に設定し得るため、単位電解槽の横幅に見合って設定すればよい。勿論短いマットを複数枚横方向に並べて用いることもできるが、それによるメリットは特にない。また電極室内で気体が発生する

が、該気体の上昇を容易にする意味から、弾性マットのヘリボン模様の向きは、図3に示す如く、縦方向になるよう装着するのが好ましい。

【0036】以下実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

【0037】

【実施例】断面が図1に示す構造である電解槽を用いて、塩化ナトリウムの電解を行った。通電部となる室枠の開口部（通電部）は、縦116cm、横238cmの大きさで、電極室内の厚みは4cmであった。又、かかる電解槽の陽極室の電導リブは14cm間隔で24枚設置した。使用する陽極はチタン製のパンチドメタルに活性物質を被服したものをを用いた。陰極については、線径0.15mm、開孔率68%、孔の面積0.49mm²のニッケルにNi₃SN₂の合金メッキしたものを使用した。

【0038】弾性マットとしては、ニッケル製の線径0.08mm、本数4本の線束を網目4×4mmで袋状にメリヤス織りし、表面が波型成形面に形成されている上下一対の賦形ロールにより、クリンプ列で、ピッチは14mm、山谷の高さは9mmで、袋を潰したときの幅580mmの間にヘリボン模様の変曲点間の長さが145mmで3回変曲させる。このときの変曲角度120°となるものを、2枚重ねて用い、電解槽を組み立てた状態では、初期高さの50%まで圧縮させて使用した。このときの平均圧縮反発圧は50g/cm²であった。なお、電解槽には、この弾性マットを縦方向に2枚セットした。又、陽イオン交換膜はナフィオンN-981（デュボン社製）を用いた。

【0039】以上の構造の電解槽による電解は、電流密度40A/dm²、電解温度85℃、苛性ソーダ濃度32wt%、塩水濃度195g/l、陽極室内圧8KPa、陰極室内圧11KPaで、2年運転した。この電解における性能は、電圧2.90V、電流効率は、初期97%が2年後で96.5%であった。電解後の膜は、膜全体が着色しており、陰極と膜が完全に接触していることが確認された。又、室枠周辺部でのブリスト発生もなかった。

【0040】

【比較例】実施例1と同じ仕様の電極室であるが、弾性マットとしては、ニッケル製の線径0.08mm、本数4本を網目4×4のメリヤス織りしたものを袋状にし、表面が波型成形面に形成されている上下一対の成形ロールに送り、クリンプ列で、ピッチは14mm、山谷の高さは9mm、幅580mmのもので、山形のヘリボン

模様が1個だけのもので、その変曲角度が120°のものを使用した。電解槽には、この弾性マットを2枚重ねて縦方向に2枚セットした。実施例1と同様に組み立てた状態で50%圧縮となり、平均反発弾性は50g/cm²とした。陽イオン交換膜は、ナフィオンN-981（デュボン社製）を用いた。

【0041】以上の構造の電解槽による電解は、電流密度40A/dm²、電解温度85℃、苛性濃度32wt%、塩水濃度195g/l、陽極室内圧8KPa、陰極室内圧11KPaで、2年運転した。この電解における性能は、電圧2.92V、電流効率は、初期97%が2年後で95.5%であった。電解後の膜は、中央部の着色がない事から、弾性マットでの押付けが不十分である事が確認された。又、イオン交換膜の上下部には、所々ブリストが発生し、一部はピンホールになっていた。これは、弾性マットの端部の高さが低いため、絶縁フィルムでの電流遮断が不十分なため起こった。

【0042】

【発明の効果】本発明は、アルカリ金属塩の電解に用いるゼロギャップ電解槽において、一方の電極を支える弾性マットに特定の山形ヘリボン模様を賦形することにより通電面全域に亘って陽イオン交換膜を挟持する圧力斑を実質的になくし、もって陽イオン交換膜の劣化を回避し、延いては長期間の安定した運転を行うことを可能にするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明のアルカリ金属塩電槽の単位電解槽の断面図である。

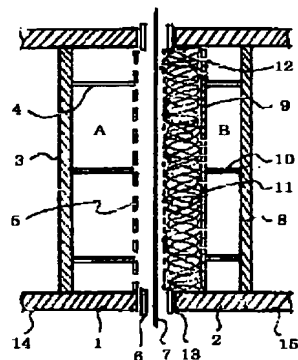
【図2】は、本発明を説明するための弾性マットの図である。

【図3】は、本発明の弾性マットを装着した状態を説明する図である。

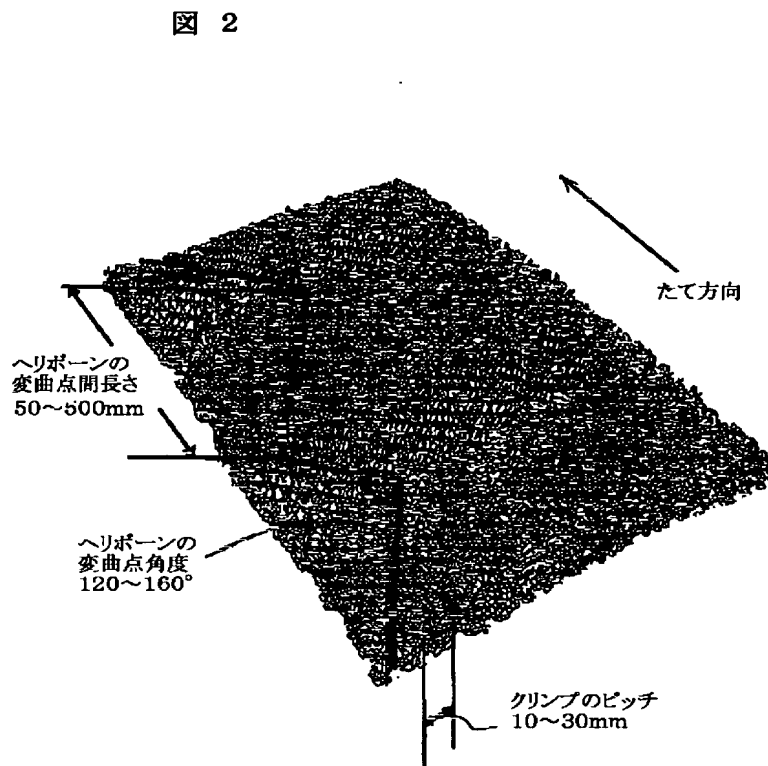
【符号の説明】

- | | |
|------|---------|
| 1 | 陽極室枠 |
| 2 | 陰極室枠 |
| 3, 8 | 背面板 |
| 4 | 電導リブ |
| 5 | 陽極 |
| 6 | パッキン |
| 7 | 陽イオン交換膜 |
| 9 | 集電板 |
| 10 | 電導リブ |
| 11 | 弾性マット |
| 12 | 陰極 |
| 13 | パッキン |

【図1】



【図2】



【図3】

図 3

